

**DRY CLEANING METHOD**

Patent Number: JP7078802  
Publication date: 1995-03-20  
Inventor(s): OKANO HARUO; others: 04  
Applicant(s): TOKYO ELECTRON LTD; others: 01  
Requested Patent: ☐ JP7078802  
Application Number: JP19930146984 19930524  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/3065; H01L21/304  
EC Classification:  
Equivalents: JP3175117B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To provide a dry cleaning method which can eliminate effectively carbon fluoride based deposit in a short time, and restrain remarkably the consumption of components in a processing vessel.  
**CONSTITUTION:** When a thin film F composed of carbon fluoride based deposit adhered to the inside of a processing vessel 1 in the case of processing a semiconductor wafer W is eliminated, cleaning gas wherein hydrogen gas is added to oxygen gas is turned into plasma. By using oxygen radical O\* in the plasma, the carbon fluoride based deposit is etched, and the consumption of components like a focus ring 10 in the processing vessel 1 composed of silicon carbide or silicon is restrained.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-78802

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/3065				
21/304	3 4 1 D		H 0 1 L 21/ 302	N F

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-146984

(22) 出願日 平成5年(1993)5月24日

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 岡野 晴雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 林 久尊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 小原 肇

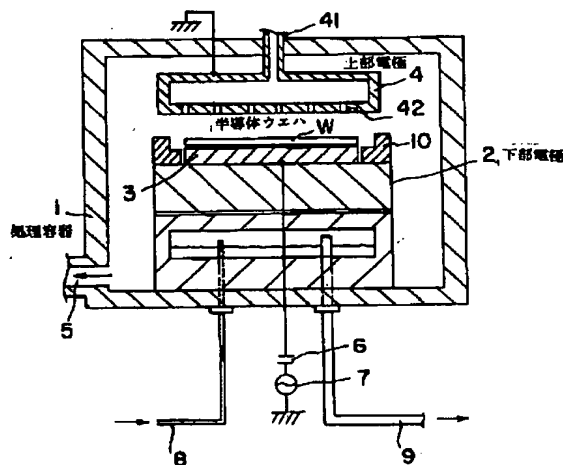
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドライクリーニング方法

(57) 【要約】

【目的】 短時間で効率的にフッ化炭素系付着物を除去することができ、しかも処理容器内の部品の消耗を格段に抑制することができるドライクリーニング方法を提供する。

【構成】 本ドライクリーニング方法は、半導体ウエハ W を処理する際に処理容器 1 内に付着したフッ化炭素系付着物からなる薄膜 F を除去する際に、酸素ガスに水素ガスを添加したクリーニングガスをプラズマ化した後、このプラズマ中の酸素ラジカル O<sup>\*</sup> によってフッ化炭素系付着物をエッチングすると共に炭化珪素やシリコンからなる処理容器 1 内のフォーカスリング 10 等の部品の消耗を抑制することを特徴とする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理体を処理する際に処理容器内で付着したフッ化炭素系付着物を除去するドライクリーニング方法において、酸素ガスに水素ガスを添加したクリーニングガスをプラズマ化した後、このプラズマによって上記フッ化炭素系付着物をエッチングすることを特徴とするドライクリーニング方法。

【請求項2】 水素ガスと酸素ガスとの容量比（水素ガス／酸素ガス）を少なくとも0.1に調整したことを特徴とする請求項1に記載のドライクリーニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

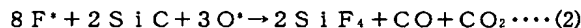
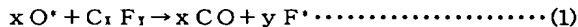
【産業上の利用分野】本発明は、ドライクリーニング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程には、半導体ウエハに種々の成膜工程、エッチング工程、アッシング工程などが含まれている。これらの工程では成膜用あるいは成膜除去用として種々のプロセスガスが用いられている。これらのプロセスガスは、それぞれの目的に応じて完全に化学量論的に反応すれば良いが、一部は未反応のまま排出され、また一部は不要な反応生成物を発生し、この不要な反応生成物が処理容器内に付着、堆積する。

【0003】例えば半導体ウエハの表面に形成されたシリコン酸化膜、シリコン窒化膜あるいはポリシリコンなどをドライエッチングする際に、従来からプロセスガスとして $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 等のフッ素系ガスが用いられている。これらのプロセスガスによるエッチングでは、プロセスガスをプラズマ化してイオン、ラジカル等の活性種を作り、これらの活性種と所定のパターンで露呈するシリコン酸化膜等との物理化学的反応によって $\text{SiF}_4$ 、 $\text{CO}_2$ などを揮発性ガスを発生させて処理容器から外部へ順次排出、除去するようにしている。

\*



【0007】本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、装置を解体することなく短時間で効率的にフッ化炭素系付着物を除去することができ、しかも処理容器内の部品の消耗を格段に抑制することができるドライクリーニング方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に記載のドライクリーニング方法は、被処理体を処理する際に処理容器内で付着したフッ化炭素系付着物を除去するドライクリーニング方法において、酸素ガスに水素ガスを添加したクリーニングガスをプラズマ化した後、このプラズマによって上記フッ化炭素系付着物をエッチングするようにしたものである。

【0009】また、本発明の請求項2に記載のドライクリーニング方法は、請求項1に記載の発明において、水

2

\*【0004】また、エッチング時には、プロセスガスは上述のように揮発性ガスを生成する一方、活性種が未反応のまま再結合するなどして $\text{C}_x\text{F}_y$ 、 $\text{C}_x\text{F}_y\text{O}_z$ 等のフロロカーボン系の重合体が反応生成物として発生し、これらが処理容器内で付着、堆積して薄膜を形成する。この薄膜はエッチングを繰り返す間に処理容器内面及び内部の各部品表面で徐々に成長して膜厚が厚くなり、この薄膜がいずれは剥離してパーティクルの原因になる。そのため、従来からこのような薄膜は定期的にクリーニングすることにより除去している。そのクリーニング方法としては、例えばアルコール等の溶媒を用いて上述の薄膜を除去したり、あるいは酸素ガスをプラズマ化し、その酸素ラジカル $\text{O}^*$ 等の活性種で薄膜を除去する方法がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の前者のクリーニング方法では溶媒による除去に多大な時間を要すると共に、エッチング装置を一旦停止して解体するなどの手間を必要とするため、装置の分解、立ち上げにも多大な時間を要し、装置の稼働効率が著しく低下するという課題があった。

【0006】また、後者のドライクリーニング方法ではプラズマ中の酸素ラジカル $\text{O}^*$ 等の活性種でフッ化炭素系付着物を除去しようとすると、例えば下記(1)の反応によってフッ化炭素系付着物を短時間で除去することができる反面、この反応によって生成したフッ素ラジカル $\text{F}^*$ が処理容器内の部品、例えば炭化珪素やシリコン製のフォーカスリングをも例えば下記(2)の反応によってエッチングしてしまうため、これらの部品はクリーニングによって消耗し、クリーニングを繰り返す間に部品交換を行わなくてはならず、メンテナンス費用が高く付くという課題があった。

素ガスと酸素ガスとの容量比（水素ガス／酸素ガス）を少なくとも0.1以上に調整するようにしたものである。

【0010】

【作用】本発明の請求項1に記載の発明によれば、酸素ガス及び水素ガスからなるクリーニングガスを処理容器内でプラズマ化すると、酸素ラジカル及び水素ラジカルを生成し、酸素ラジカルはフッ化炭素系付着物と反応して一酸化炭素ガス及びフッ素ラジカルなどを生成し、水素ラジカルはフッ化炭素系付着物との反応で生成したフッ素ラジカルと反応してフッ化水素ガスを生成し、フッ素ラジカルによる処理容器内の各種部品のエッチングを抑制して各種部品の消耗を抑制することができる。

【0011】また、本発明の請求項2に記載の発明によれば、請求項1に記載の発明において、水素ガスと酸素

3

ガスの容量比を少なくとも0.1以上に調整するようにしたため、水素ラジカルの濃度が高くなって化学量論的にフッ素ラジカルとの反応を促進してフッ素ラジカルによる処理容器内の各種部品の消耗を更に抑制することができる。

【0012】

【実施例】以下、図1に示すプラズマ処理装置を用いた実施例に基づいて本発明を説明する。まず本実施例のドライクリーニング方法を適用するプラズマ処理装置について説明する。このプラズマ処理装置は、同図に示すように、例えばアルミニウム等の導電性材料からなる処理容器1と、この処理容器1内の底面に配設され且つ処理容器1と同様の材料からなる下部電極2と、この下部電極2の上面に配置され且つ被処理体としての8インチ半導体ウエハWをクーロン力で保持する静電チャック3と、この静電チャック3の上方に所定の間隔を隔てて配設され且つ処理容器1と同様の材料からなる上部電極4とを備えて構成されている。また、上記処理容器1には排気装置(図示せず)に配管5を介して接続され、この排気装置によって上記処理容器1内を減圧雰囲気、例えば $10^{-2}$ Torr以下の減圧状態にするように構成されている。そして、上記下部電極2にはコンデンサ6を介して高周波電源7が接続され、上記高周波電源7により高周波電圧を下部電極2に印加し、接地された上部電極4との間で $CF_4$ 等のエッチング用ガスをプラズマ化してイオン、ラジカル等の活性種を生成するように構成されている。更に、上記下部電極2には冷媒供給配管8及びガス排出配管9が連結され、この冷媒供給配管8からの冷媒によって下部電極2を冷却してエッチング処理時に所定の低温に保持するように構成されている。

【0013】上記上部電極4は中空状に形成され、その上面に中空内にエッチング用ガスを供給する供給配管41が接続され、また、その下面にエッチング用ガスを噴出する孔42が複数分散形成され、これらの孔42からエッチング用ガスを処理容器1内に供給し、このエッチング用ガスから下部電極2と上部電極4間で上述のようにイオン、ラジカル等の活性種を作り、これらの活性種によって半導体ウエハWをエッチングするように構成されている。更に、上記下部電極2には上記静電チャック3の外周を囲むフォーカスリング10が配設されている。このフォーカスリング10は例えば炭化珪素やシリコンによって形成され、このフォーカスリング10により下部電極2と上部電極4との間に形成されるプラズマを半導体ウエハWに収束するように構成されている。

【0014】次に、上記プラズマ処理装置の動作について説明する。例えば $10^{-2}$ Torr以下の減圧状態を形成した処理室1内の下部電極2上で半導体ウエハWを静電チャック3により保持し、次いで下部電極2に高周波電圧を印加して上部電極4との間に放電空間を形成すると共に上部電極4の供給配管41から上部電極4内にエッチ

4

ング用ガスとして $CF_4$ ガスを供給すると、この $CF_4$ ガスは複数の孔42から処理室1内に供給され、下部電極2と上部電極4間でプラズマ化し、イオン及びラジカルによって半導体ウエハW表面の例えばシリコン酸化膜をエッチングして除去する。この際、プラズマ中には $CF_4$ が放電エネルギーで解離、生成した $F^*$ 、 $CF_3^*$ 、 $CF_2^*$ などのラジカルが含まれており、これらがシリコン酸化膜と反応して $SiF_4$ 、 $HF$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ などを生成して処理容器1外へ排出する。また一方では $F^*$ 、 $CF_3^*$ 、 $CF_2^*$ などのラジカルが再結合を繰り返して $C_2F_2$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_2F_6$ などの重合体を生成し、処理容器1内面及びフォーカスリング10などの部品表面に付着して堆積し、図2で誇張して示すようなフッ化炭素系付着物からなる薄膜Fを形成する。

【0015】その後、上記薄膜Fをクリーニングにより除去する場合に本実施例のドライクリーニング方法を適用する。本実施例のドライクリーニング方法では酸素ガスに水素ガスを添加した混合ガスをクリーニングガスとして用い、このクリーニングガスをエッチング時に準じた手順で上部電極4の孔42から処理容器1内に所定の流量で供給し、このクリーニングガスを下部電極2と上部電極4間の放電によりプラズマ化した後、酸素ラジカル $O^*$ によって $C_2F_2$ からなるフッ化炭素系付着物をエッチングして除去する。この時のクリーニング条件は具体的には以下の通りであった。

- ①処理容器内の圧力 : 100mTorr
- ②下部電極への供給電力 : 1450W
- ③クリーニングガス流量 : 300sccm
- ④クリーニングガス組成比: 下記1表の通り
- ⑤クリーニング時間 : 20分

【0016】上述のクリーニングに際してクリーニングガスは、酸素ガス及び水素ガスがプラズマ化して酸素ラジカル $O^*$ 及び水素ラジカル $H^*$ を生成する。そして、酸素ラジカル $O^*$ は例えば重合体 $C_2F_2$ からなるフッ化炭素系薄膜Fと上記(1)式に従って反応し、一酸化炭素及びフッ素ラジカル $F^*$ を生成する。この時に生成したフッ素ラジカル $F^*$ は、既に生成している水素ラジカル $H^*$ と反応してフッ化水素ガスを生成して外部へ排出される。フッ化水素ガスの生成は上記(2)式によるフォーカスリング10、即ち炭化珪素に対するエッチング反応に優先して起こり、フッ素ラジカル $F^*$ による炭化珪素のエッチング反応を阻止してフォーカスリング10の消耗を抑制する。

【0017】次に、水素ガスの添加量を下記表1に示すように変化させて添加量の影響について検討した結果、下記表1に示す結果が得られた。この結果によれば、水素ガスを添加しない従来のクリーニングガスではフォーカスリング10が消耗し、水素ガスを10%添加したクリーニングガスではフォーカスリング10は消耗するものの、その消耗率は水素ガスを添加しない場合の30%

まで低減し、更に水素ガスの添加量を増加させてその添加量を25%にするとフォーカスリング10は殆どエッチングされることが判った。従って、フッ化炭素系付着物からなる薄膜Fを除去する場合には、酸素ガスに水素ガスを添加したクリーニングガスを用いることによってフォーカスリング10の消耗を抑制することができ、その添加量が少なくとも25%に達すると、フォーカス\*

\*リング10の消耗を確実に抑制できることが判った。尚、フォーカスリング10の消耗の度合はフォーカスリング10の外周での厚さを基準にし、水素ガスを無添加の場合の減少率を1とした。

【0018】

【表1】

水素ガスの添加量 (%)	フォーカスリングの消耗量
0	1
10	0.3
25	0.0

【0019】以上説明したように本実施例によれば、プラズマ処理装置の処理容器1内に付着、堆積したフッ化炭素系付着物からなる薄膜Fをドライクリーニングする際に、クリーニングガスとして酸素ガスに水素ガスを添加した混合ガスを用いたため、短時間で効率的にフッ化炭素系付着物を除去することができ、しかも処理容器1内の部品（本実施例では炭化珪素とシリコン製のフォーカスリング10）の消耗を抑制することができる。更に、この混合ガスの水素ガスと酸素ガスの容量比が少なくとも0.1に調整すれば、部品の消耗を格段に抑制することができる。

【0020】尚、上記実施例では炭化珪素系付着物として重合体 $C_xF_y$ を除去する場合について説明したが、本実施例では重合体 $C_xF_yO_z$ などのフッ化炭素系重合体についても適用することができる。また、本発明は、エッチング処理以外の成膜処理、灰化処理などに用いられるプラズマ処理装置についても同様に適用することができる。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように本発明の請求項1に記載の発明によれば、クリーニングガスとして酸素ガスに水素ガスを添加したものをを用いたため、短時間で効率

的にフッ化炭素系付着物を除去することができ、しかも処理容器内の部品の消耗を抑制することができるドライクリーニング方法を提供することができる。

20 【0022】また、本発明の請求項2に記載の発明によれば、請求項1に記載の発明において、水素ガスと酸素ガスとの容量比（水素ガス/酸素ガス）を少なくとも0.1に調整することによって、処理容器内の部品の消耗を格段に抑制することができるドライクリーニング方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

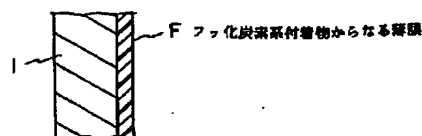
【図1】本発明のドライクリーニング方法に一実施例を適用するプラズマ処理装置の一例を示す構成図である。

30 【図2】フッ素系付着物からなる薄膜が処理容器内に形成した状態を示す部分拡大図である。

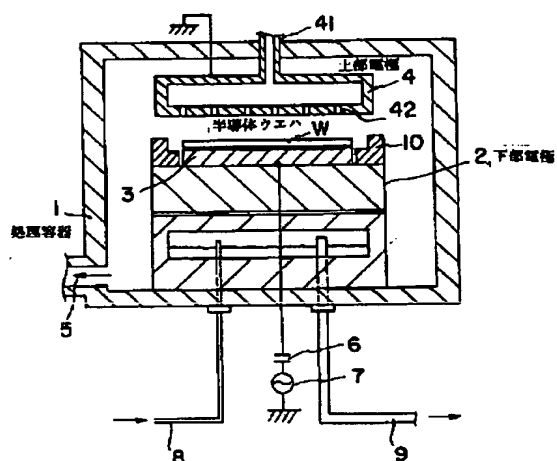
【符号の説明】

- 1 処理容器
- 3 下部電極
- 4 上部電極
- 6 コンデンサ
- 7 高周波電源
- 10 フォーカスリング

【図2】



【例 1】



(72)発明者 小笠原 正宏

(72) 發明者 屋代 潤

(72)発明者 田原 好文

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号 東京  
エレクトロン株式会社内